

УДК 541.64:547.585

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
2,5-ДИКАРБМЕТОКСИТЕРЕФТАЛОИЛХЛОРИДА
И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

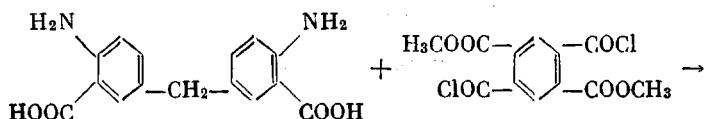
***В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Н. К. Харитонова,
Н. М. Челышева, В. Н. Музыкантов***

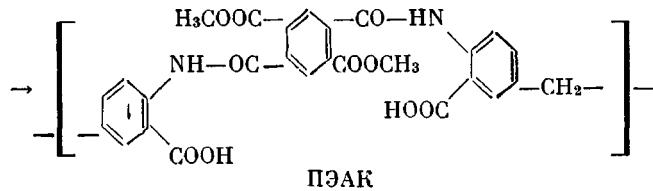
Низкотемпературной поликонденсацией ароматических диаминодикарбоновых кислот, в которых NH_2 и COOH -группы расположены в *орто*-положении друг к другу (5,5'-метилендиантраниловой и 3,3'-бензиддиникарбоновой кислот), с 2,5-ди-(карбометокси)терефталоилхлоридом в растворителях амидного типа получены новые полимеры — растворимые в органических растворителях ароматические полиамиды, содержащие сложноэфирные и карбоксильные группы, и исследовано влияние условий поликонденсации на приведенную вязкость (молекулярный вес) полииамидов. Имидизацией полииамидов, с последующими аммонолизом полиимидов и термической циклизацией полимерных продуктов аммонолиза, получены новые термостойкие гетероциклические полимеры лестничного типа — полизиондохиназолиндионы. Полимеры нерастворимы в органических растворителях и с трудом растворяются в концентрированной серной кислоте. Согласно данным динамического ТГА на воздухе, температура начала разложения полизиондохиназолиндионов находится в области 400–420°. Температура размягчения полимеров практически совпадает с температурой начала разложения.

Настоящая работа является продолжением исследований в области нового способа получения полизиондохиназолиндионов [1], отличающегося от известного способа [2] непосредственным использованием диаминодикарбоновых кислот в качестве мономеров вместо соответствующих диаминодиамидов, синтез которых характеризуется многостадийностью и трудоемкостью.

Цель работы — исследование возможности получения полизиондохиназолиндионов на основе новых промежуточных полимеров — поликарбоксиамидов, 50% групп COOH которых находятся в сложноэфирной форме.

В связи с отсутствием в литературе каких-либо сведений о полимерах на основе *bis*-(*o*-карбоксиаминов) и дихлорангидридов полуэфиров тетракарбоновых кислот мы сочли необходимым прежде всего изучить некоторые закономерности низкотемпературной поликонденсации указанных реагентов на примере 5,5'-метилендиантраниловой кислоты (МДАК) и 2,5-ди-(карбометокси)терефталоилхлорида (ДХА). Было исследовано влияние температуры реакции, суммарной концентрации реагентов, их соотношения, продолжительности процесса и других факторов на приведенную вязкость растворов полизифроамидокислот (ПЭАК). Схема реакции:





Синтез ПЭАК проводили при температурах от -20 до 60° в N-метилпирролидоне (МП) и ДМАА.

Наибольшее значение приведенной вязкости ПЭАК получено при 0° (рис. 1, а). При температурах выше 0° , очевидно, наряду с ускорением основной реакции еще в большей степени возрастает роль побочных процессов, которыми всегда сопровождаются реакции поликонденсации [3, 4].

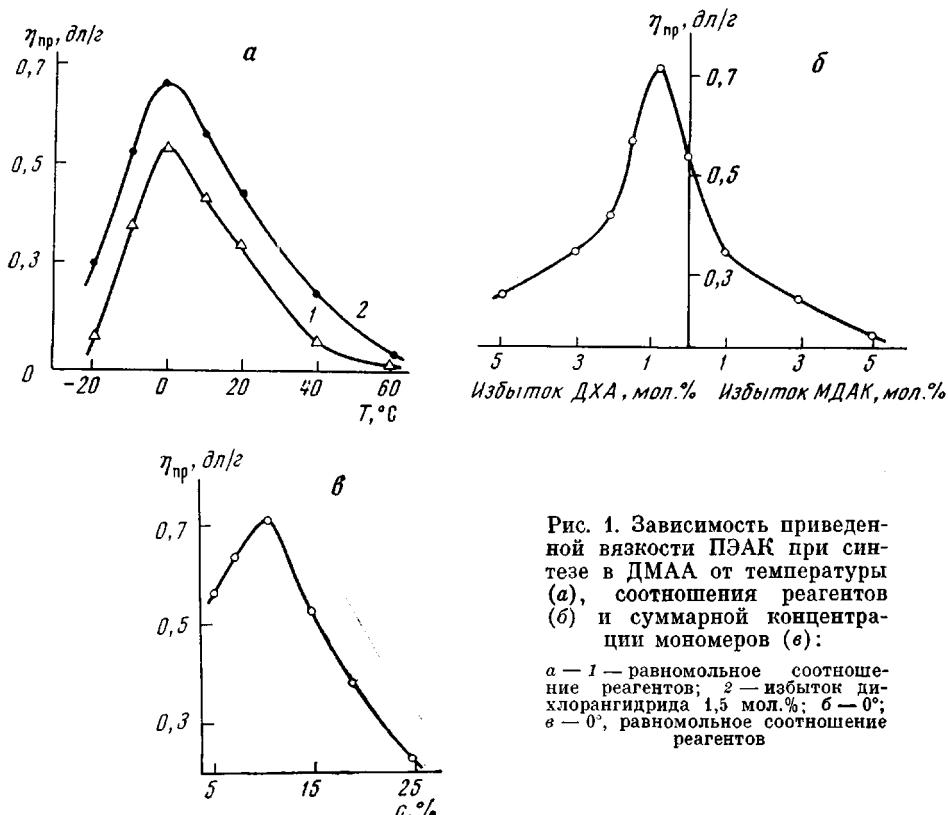


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПЭАК при синтезе в ДМАА от температуры (а), соотношения реагентов (б) и суммарной концентрации мономеров (в):

а — 1 — равномольное соотношение реагентов; 2 — избыток дихлорангидрида 1,5 мол.%; б — 0° ; в — 0° , равномольное соотношение реагентов

Это, по-видимому, является причиной понижения приведенной вязкости полимеров. Введение небольшого избытка ДХА (1,5 мол.%) приводит к возрастанию вязкости во всей исследованной области температур, но общий характер температурной зависимости вязкости сохраняется (рис. 1, а).

Также экстремальный характер имеет зависимость приведенной вязкости ПЭАК от соотношения аминокислоты и хлорангидрида (рис. 1, б). Полимеры с наибольшими значениями вязкости получены при использовании избытка ДХА в количестве 0,5–1,5 мол.%. Небольшой избыток ДХА, очевидно, компенсирует потерю ДХА, связанную с протеканием побочных реакций с участием групп COCl [5, 6]. Введение больших или меньших количеств ДХА приводит к резкому понижению молекулярного веса полимеров из-за отклонения от эквимольного соотношения реагентов. Оптимальная концентрация исходных веществ находится в пределах 10–12 вес. % (рис. 1, в). Лучшим способом введения реагентов является загрузка твердого ДХА в раствор аминокислоты. При использовании ДХА

в виде растворов в амидных растворителях вязкость и выход получаемых ПЭАК сравнительно малы и составляют в среднем 0,04 дл/г и 70% соответственно. Низкие вязкости и выходы ПЭАК объясняются неустойчивостью ДХА в высокополярных растворителях. Авторы [6, 7] полагают, что при растворении хлорангидрида в амидных растворителях помимо гидролиза могут происходить и другие побочные реакции, из которых наиболее вероятно взаимодействие хлорангидрида с растворителем.

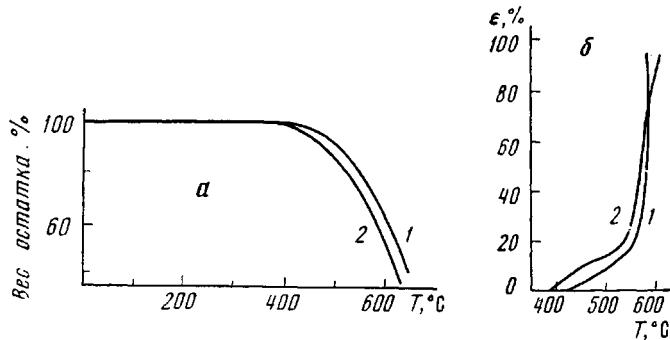
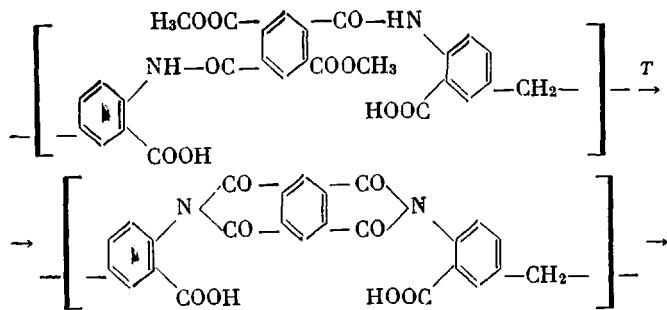


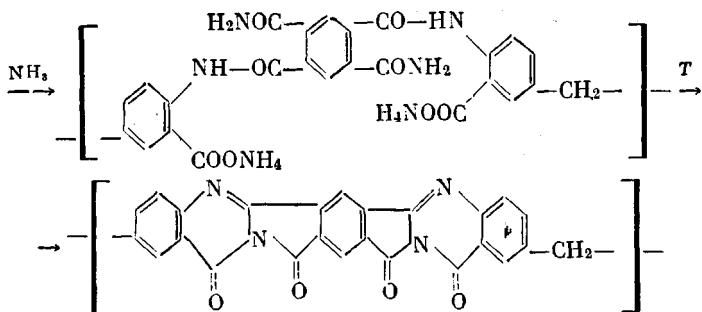
Рис. 2. Кривые динамического ТГА (а) и термомеханические кривые (б) ПИИХ на основе 3,3'-бензидиндикарбоновой (1) и 5,5'-метилендиантралиновой кислот (2):
а — нагревание на воздухе со скоростью 6 град/мин; б — нагревание со скоростью 100 град/час, постоянно приложенная нагрузка 3,3 кГ/см²

Нами не обнаружено существенного влияния продолжительности загрузки ДХА на вязкость ПЭАК. Так, при введении ДХА в раствор МДАК в течение 1 часа η_{ap} ПЭАК равна 0,68 дл/г, в течение 15 мин. — 0,71 дл/г и при введении всего ДХА сразу η_{ap} составляет 0,69 дл/г. Приведенная вязкость ПЭАК достигает максимального значения сразу после полного растворения ДХА. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не вызывает изменения вязкости. Очевидно, скорость процесса поликонденсации в данном случае определяется главным образом скоростью растворения дихлорангидрида.

Синтезированные в выбранных условиях ПЭАК представляют собой волокна и хлопья белого цвета, растворимые в ацетоне и амидных растворителях. В ИК-спектрах ПЭАК присутствуют полосы поглощения амидных связей в области 1660, 1520 и 1250 см^{-1} (амиды I, II, III), полосы поглощения карбонила карбоксильной группы при 1700 см^{-1} , карбонила сложноэфирной группы — 1730 см^{-1} ; имеется также полоса 1115 см^{-1} , соответствующая колебаниям с участием связи С—О эфиров ароматических кислот [8, 9].

Для изучения возможности получения термостойких полимеров лестничного типа синтезированные ПЭАК подвергали термической имидизации и аммонолизу с последующей термической циклизацией полимерных продуктов аммонолиза





Термическую имидизацию проводили двумя путями — прогреванием ПЭАК при 150° в токе азота и кипячением в *o*-ксилоле в течение одинакового промежутка времени (3 часа). По данным элементного, функционального, спектрального анализа установлено, что процесс имидизации происходит быстрее при проведении его в высококипящем растворителе. Так, в ИК-спектре полииамида, полученного в отсутствие растворителя, наряду с поглощением имидного цикла при 1780 , 1720 , 1380 и 721 см^{-1} присутствует полоса 1115 см^{-1} (колебания связей С—О—С сложных эфиров).

Полииамиды с карбоксильными группами в *ортого*-положении к азоту имидного цикла растворимы в амидных растворителях, обладают пленкообразующими свойствами и имеют довольно высокую адгезию к стекловолокну — 300 кГ/см^2 (определенна по методу [10]).

Аммонолиз полииамидов производили током сухого аммиака, пропускаемого через их растворы в амидных растворителях. В результате такой обработки карбоксильные группы переходят в солевую форму и происходит размыкание имидных циклов. Об этом свидетельствует исчезновение в ИК-спектрах полос при 1780 , 1720 , 721 см^{-1} и появление поглощения при 1400 см^{-1} , соответствующего симметричным колебаниям группы COO^- [8, 9].

Термообработкой продуктов аммонолиза путем кипячения в нитробензоле или нагревания без растворителя в токе инертного газа с последующей циклизацией полимеров в вакууме при 350° получены полизоиндолохиназолиндионы (ПИИХ). Строение полимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии; последние хорошо согласуются со спектрами соответствующих модельных соединений. В ИК-спектрах ПИИХ отсутствует поглощение в области 1400 см^{-1} и наблюдаются полосы при 1780 (колебания карбонила в пятичленном цикле), 1700 (колебания карбонила в шестичленном цикле), при 1645 , 1605 , 1470 см^{-1} (колебания конденсированной ароматической гетероциклической системы, содержащей связи $\text{C}=\text{N}-$) [2, 11–14]. В УФ-спектрах полученных полимеров и модельных соединений имеется поглощение в области 217 , 230 – 240 , 300 – 320 нм , что по данным [12] соответствует предполагаемой структуре изоиндолохиназолиндиона. Из данных элементного анализа следует, что процесс термической циклизации продуктов аммонолиза происходит вполне при включении стадии термообработки в высококипящем растворителе, что, по-видимому, объясняется более полным удалением в этом случае низкомолекулярных побочных продуктов циклизации (H_2O , NH_3).

ПИИХ представляют собой порошки темно-зеленого цвета, нерастворимые в органических растворителях и довольно трудно растворимые в серной кислоте. Приведенная вязкость полимеров при 20° в H_2SO_4 составляет $0,2 \text{ дL/g}$. Растворение в серной кислоте сопровождается деструкцией полимеров. По данным ТГА, большей термостойкостью на воздухе обладают полимеры, в процессе получения которых имидизацию и предварительную циклизацию проводили в высококипящих растворителях. Температура начала разложения (рис. 2, а) полимера на основе 3,3'-бензи-

диндикарбоновой кислоты выше, чем в случае полимера на основе 5,5'-метилендиантраниловой кислоты, и находится в области 400° . Согласно данным термомеханических испытаний (рис. 2, б) температура начала деформации полученных полимеров (400°) практически совпадает с температурой начала разложения, что характерно для жесткоцепных полимеров.

Исходные вещества. Синтез 5,5'-метилендиантраниловой кислоты проводили по методике [15], т. пл. $213\text{--}214^\circ$.

Найдено, %: C 62,84; H 5,04; N 9,45. $C_{15}H_{14}N_2O_4$. Вычислено, %: C 62,93; H 4,93; N 9,79.

2,5-Дикарбометокситерефталоилхлорид синтезировали по методике [16]; т. пл. $136,0\text{--}137,5^\circ$, что согласуется с лит. данными.

Найдено, %: C 45,17; H 2,68; Cl 22,06. $C_{12}H_8O_6Cl_2$. Вычислено, %: C 44,89; H 2,53; Cl 22,22.

Синтез ПЭАК. В колбу, спущенную мешалкой, вводом и выводом азота, загружали 0,286 г (0,001 моля) 5,5'-метилендиантраниловой кислоты и 5 мл МПК раствору постепенно, в течение 10–15 мин., прибавляли 0,324 г (0,001 моля + избыток 1,5 мол. %) дихлорангидрида при энергичном перемешивании. Через 2,5 часа раствор полимера выливали в охлажденную воду. Выпавшие хлопья и волокна полимера отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. η_{pr} определяли в ДМАА при 20° и концентрации 0,5 г на 100 мл растворителя.

Аммонолиз полимеров проводили при комнатной температуре путем пропускания тока сухого аммиака через раствор полимера в амидном растворителе в течение 1,5–2,0 час. Полноту аммонолиза контролировали по растворимости пробы реакционной массы в воде (проба должна полностью раствориться). Продукт аммонолиза осаждали ацетоном, выпавший полимер отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Получение ПИИХ. Полимер, полученный аммонолизом ПЭАК или поликарбоксиимида, предварительно прогретый при $200\text{--}210^\circ$ в течение 2–3 час. в нитробензоле либо без растворителя, помещали в ампулу, которую соединяли с вакуумной системой. По достижении остаточного давления $2\cdot10^{-2}$ tor температуру со скоростью 2 град./мин повышали до 350° и выдерживали полимер при этой температуре и остаточном давлении $1\cdot10^{-3}$ tor 1,0–1,5 часа.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
22 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Р. Д. Федорова, Н. К. Харитонова, Авт. свид. 291937, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 4.
2. Франц. пат. 1504425, 1967.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
4. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», 1970.
5. Е. С. Кронгауз, А. П. Супрун, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Тамбовцева, Т. А. Дуброва, Высокомолек. соед., A9, 1369, 1967.
6. В. М. Савинов, Диссертация, 1967.
7. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A13, 840, 1971.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Р. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
10. С. Н. Никонова, Л. Н. Туровская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1966, № 11, 56.
11. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Compt. rend., C263, 862, 1966.
12. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Makromolek. Chem., 108, 18, 1967.
13. M. Kurihara, N. Yoda, J. Polymer Sci., B6, 875, 1968.
14. M. Kurihara, J. Organ. Chem., 34, 2123, 1967.
15. G. Heller, G. Fesselmann, Ann. Chem., 324, 118, 1902.
16. S. Nishizaki, T. Moriwaki, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 71, 1559, 1968.